

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-134395

⑬ Int. Cl. *

C 07 F 9/50
C 08 G 59/06

識別記号

庁内整理番号

7009-4H
6946-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 リン含有エポキシ化合物およびその製法

P containing epoxy compounds

⑯ 特 願 昭59-255956

⑰ 出 願 昭59(1984)12月3日

⑱ 発 明 者 高 岸 壽 男 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 川 上 和 則 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑳ 発 明 者 神 尾 邦 政 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

㉑ 発 明 者 奥 野 孝 一 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

㉒ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓ 代 理 人 弁理士 諸石 光恵 外1名

RECEIVED

DEC 17 2001

LARRY D. TIMBERLAKE

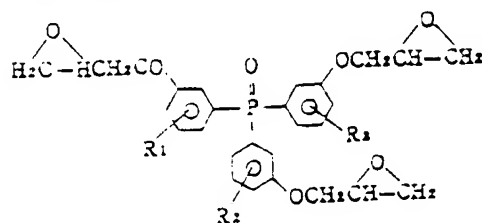
明 細 書

1. 発明の名称

リン含有エポキシ化合物およびその製法

2. 特許請求の範囲

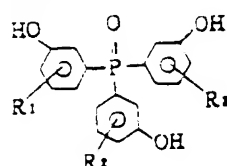
(1) 下記一般式



(式中、R₁、R₂ および R₃ は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の脂肪族基を意味する。)

で示されるリン含有エポキシ化合物。

(2) 下記一般式



(式中、R₁、R₂ および R₃ は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の脂肪族基を意味する。)

で示されるポリフェノール類とエポキシドリンとを反応させることを特徴とするリン含有エポキシ化合物の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なリン含有エポキシ化合物ならびにその製法に関する。更に詳細には、高次の難燃性を有し、且つ耐熱劣化性、ガラス転移点、熱変形温度等の耐熱特性に優れたエポキシ樹脂硬化物を形成させることができる新規なリン含有エポキシ化合物ならびにその製法に関するものである。

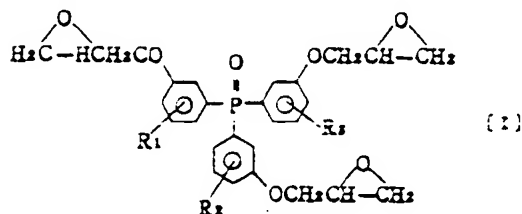
近年、電気・電子機器の高集積化、高信頼化、高信頼性化には目を見張るものがあるが、それと共に、それらに使用される絶縁材料、部品等に対して、耐熱性、耐湿性、寸法安定性等の諸性能のより一層の向上が望まれている。更に、機器の安全性の点から絶縁材料の難燃化は必須要

件とされている。

従来より、これら絶縁材料の難燃化に用いられているエポキシ化合物は、テトラブロムビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ブロム化フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル等のいわゆるブロム化エポキシ化合物であるが、これらについては、難燃効果は認められるものの、熱安定性が悪く耐熱性の劣ることが問題となっている。又耐薬品性電気特性等の低下も指摘されている。

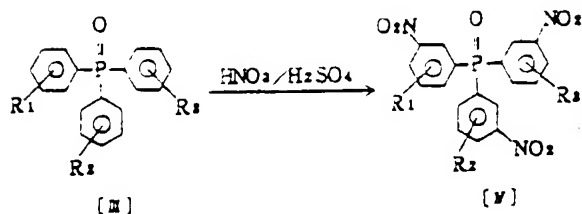
本発明者らは、かかる現状に鑑み、難燃性で且つ耐熱性の良好なエポキシ化合物を開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、下記一般式〔I〕



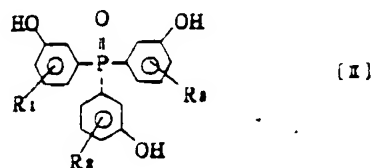
前記一般式〔I〕で示されるポリフェノール類としては具体的には、トリス(3-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシ-4-ブチルフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(3-ヒドロキシフェニル)(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシ-4-ノニルフェニル)ホスフィンオキシド等を例示することができる。

前記一般式〔II〕で表わされるポリフェノール類は例えば次のようにして得ることができる。



(式中、 R_1 , R_2 および R_3 は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の脂肪族基を意味する。)

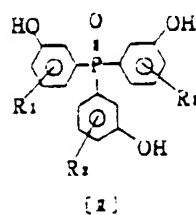
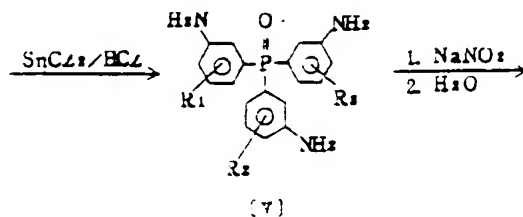
で示されるリン含有エポキシ化合物、および下記一般式〔II〕



(式中、 R_1 , R_2 および R_3 は前記と同じ意味を意味する。)

で示されるポリフェノール類とエポハロヒドリンを反応させることを特徴とするリン含有エポキシ化合物の製法を提供する。

前記一般式〔I〕および〔II〕において R_1 , R_2 および R_3 で表わされる脂肪族基としてはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素などが例示される。



(各式中、 R_1 , R_2 および R_3 は前記と同じ意味を意味する。)

すなわち、ホスフィンオキシド〔II〕をニトロ化することにより、トリニトロ化合物〔V〕へ導き、ついでニトロ基を例えば塩化第一スズと強塩酸とで還元してトリアミノ化合物〔V〕となし、更に〔V〕をジアゾ化後、加水分解することにより、ポリフェノール〔I〕を得ることができる。

本発明のリン含有エポキシ化合物〔I〕は、前記一般式〔II〕で表わされるポリフェノール類とエピハロヒドリンとを反応させることにより得ることができる。使用するエピハロヒドリンとしては、例えばエピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン等が挙げられるが工業的にはエピクロルヒドリンが好ましい。該エピハロヒドリンの使用割合は前記ポリフェノール類〔I〕のフェノール性水酸基1当量に対し通常2～50モル、好ましくは、3～25モルの範囲である。

その反応方法としては、アルカリを用いて付加反応と脱ハロゲン化水素反応とを一挙に行なわせる一般法と、第四級アンモニウム塩等の触媒を用いて一旦付加反応を行なわせた後、アルカリで脱ハロゲン化水素反応を行なわせる二段法とがあるが、いずれの方法も採用することができる。使用するアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム等が挙げられるが、水酸

より、目的物が得られる。

本発明のエポキシ化合物は単独で、又は他のエポキシ化合物との併用で、通常のエポキシ化合物と同様に、塗防蝕ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドポリアミン等のポリアミン系硬化剤、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸等の酸無水物系硬化剤、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール系硬化剤、三フッ化ホウ素等のルイス酸及びそれらの塩類、ジシアニド類、ポリメルカプタン類等の硬化剤により硬化させることができる。又、硬化剤のはかに、必要に応じて、硬化促進剤、無機又は有機の充填剤、清剤等の種々の配合剤を添加することができる。本発明のエポキシ化合物を用いたエポキシ樹脂硬化物は、難燃性が要求される広範な分野に用いることができる。具体的には、絶縁材料、積層板、封止材料、成型材料、複合材料等を列示することができる。

更に本発明のエポキシ化合物は、ポリオレフ

化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。又、触媒としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、N,N',N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等の第三級アミン等を列示することができる。アルカリの使用量は、前記ポリフェノール類〔I〕のフェノール性水酸基1当量に対し、通常0.8～1.4モル、好ましくは0.9～1.3モルの範囲である。触媒の使用量は、フェノール性水酸基1当量に対し、通常0.001～1モル好ましくは0.005～0.5モルの範囲である。

反応温度は40～130℃、好ましくは50～120℃である。反応で生成した水を反応系外に除去しながら反応を進行させるのが好ましい。

反応終了後、副生した塩をろ過等により除去し、過剰のエピハロヒドリンを留去することに

イン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂、ポリスルホン、ポリエステル、フェノール樹脂等広範囲の合成樹脂に対して、難燃剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、着色防止剤等の特性改良剤として単独で又は混合して有効に使用することができる。

更に又、本発明のエポキシ化合物は、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド等を主成分とする合成繊維に対して、耐熱安定剤、難燃剤等として有効に使用することができる。

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

温度計、攪拌器、真空漏斗及び主成分分離装置のついた反応器に、トリス(3-ヒドロキシフェニル)メスフィンオキシド437及びエピクロルヒドリン3337を仕込み、窒素置換を行なった後、105℃まで加熱した。ここへ48%水酸化ナトリウム水溶液117を40分にわたって滴下した。その間反応温度を105～110℃に保ち、水をエピクロ

ルヒドリンとの共沸により反応系外に除去し、エピクロルヒドリンは系内に戻した。

ついで、反応液を冷却し、反応系を減圧して圧力150 mm Hg とし、系を加熱して再沸させながら、48%水酸化ナトリウム水溶液84gを2時間で滴下し、この間、水をエピクロルヒドリンとの共沸により除去した。

反応終了後、副生した塩をろ過により除去し、ろ液を濃縮することにより、淡黄色透明な半固型状のエポキシ化合物72gを得た。エポキシ当量は176 g/eq であった。

生成物の元素分析値は第1表の通りであった。

第 1 表

	実 測 値	理 論 値
炭 素	65.2%	65.6%
水 素	5.5%	5.5%
リ ン	6.2%	6.3%

実施例 2

トリス(3-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド49gの代りに、トリス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド55gを用いる以外は、実施例1と同様に反応して黄色透明の半固型状のエポキシ化合物78gを得た。エポキシ当量は190 g/eq であった。

元素分析は第3表の通りであり、

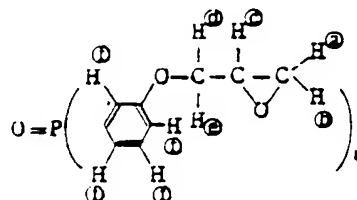
第3表 元素分析値

	実 測 値	理 論 値
炭 素	66.9%	67.2%
水 素	6.3%	6.2%
リ ン	5.7%	5.3%

生成物の構造は下記の通りであった。

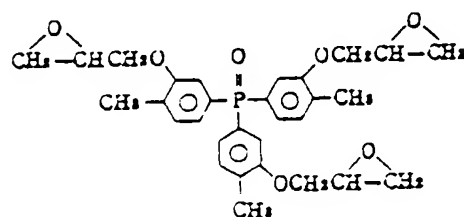
又、電界脱離質量分析の結果、生成物の分子量が494であることが確認された。更に、生成物を CCl_4 中に溶解して測定した ^1H 核磁気共鳴スペクトルの結果を第2表に示した。

以上の結果から、生成物の構造は下記の通りであることが確認された。



第 2 表

δ 値 (ppm, TMS 基準)	帰 属	強度比
2.7	a	1
2.85	b	1
3.3	c	1
3.9	d	1
4.25	e	1
7.1-7.4	f	4



参考例 1

ビスフェノールA系のエポキシ樹脂(スミエポキシ Eシ A-128; 住友化学製)に、実施例1および実施例2で得られたリン含有エポキシ化合物を配合し、 $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ (三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体)を硬化剤に用い加熱硬化させた後、離燃性、ガラス転移温度を測定した。

離燃剤として、テトラブロムビスフェノールA系のエポキシ樹脂(スミエポキシ ESB-400; 住友化学製)及び非反応性のトリフェニルホスフィンオキシドを用いた場合、及び離燃剤を用いない場合についても測定した。配合処方及び測定結果を第4表にまとめ

た。

第4表から明らかなように、本発明の化合物を用いた硬化物は、耐燃性、耐熱性に優れていることがわかる。

第4表

配合割合(重量比)	処方		本発明例			比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8
スミエギン ELA-128	60	80	40	50	60	100		
実施例1のエポキシ化合物	50	70	—	—	—	—		
実施例2のエポキシ化合物	—	—	60	—	—	—		
スミエギン ESB-400 ^{(*)1}	—	—	—	50	—	—		
トリフェニルホスフィンオキシド	—	—	—	—	40	—		
BF ₃ ・MEA	8	9	8	8	8	8		
リン/プロム 含量(%)	80/0	41/0	33/0	0/28.5	4.8/0	0/0		
硬化条件	180°C×2時間 + 170°C×2時間							
耐燃性 ^{(*)2}	燃焼時間(秒)	2	1	2	2	1	>180	
	燃焼距離(mm)	7	6	8	9	8	>75	
ガラス転移温度(°C)	162	168	160	180	67	188		

(*)1) 用いたスミエギン ESB-400はエポキシ樹脂898、プロム含量48.8%であった。

(*)2) JIS K-5911(1979)耐燃性のA法により測定した。